

28/5/18

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004256674

WPI Acc No: 1985-083552/\*198514\*

XRAM Acc No: C85-036333

XRPX Acc No: N85-062434

Colour image forming method - using 1H-pyrazolo (1,5-b)tetrazole as magenta coupler

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>JP 60033552</u>	A	19850220	JP 83142801	A	19830804	198514 B
JP 91065529	B	19911014	JP 83142801	A	19830804	199145

Priority Applications (No Type Date): JP 83142801 A 19830804

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 60033552 A 24

Abstract (Basic): JP 60033552 A

Method comprises reacting 1H-pyrazolo(1,5-d) -tetrazole of formula (I), which functions as magneta coupler, with oxidn. product of aromatic prim. amine developer, the aromatic primary amine developer being oxidised by silver halide: (X is H or gp, capable of being eliminated by coupling, and R1 is H or substit. gp., or (I) may form dimer or other polymerised cpd. through R1 or X).

R1 include halogen, alkyl, aryl, heterocycl, cyano, alkoxy, aryloxy, heteroxy, acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, sulphonyloxy, acylamino, anilino, ureido imido, sulphamoylarnino, carbamoylarnino, alkylthio, arylthio, heterocyclthio, alkoxy carbonylarnino, aryloxycarbonylarnino, sulphonamido, carbamoyl, acyl, sulfamoyl, sulphonyl, sulphinyl, alkoxy carbonyl and aryloxycarbonyl.

ADVANTAGE - (I) can produce colour images of excellent colour reproducibility (because there is no side absorption in vicinity of 430 nm), high maximum density and excellent fastness with high colour-forming speed. (I) can be produced with ease.

Title Terms: COLOUR; IMAGE; FORMING; METHOD; PYRAZOLO; TETRAZOLE; MAGENTA;  
COUPLE

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; C07D-519/00;  
G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-33552

51 Int. Cl. 1  
G 03 C 7/38  
C 07 D 487/04  
519/00

識別記号 136 庁内整理番号 7265-2H 8115-4C 8214-4C ④公開 昭和60年(1985)2月20日  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全 24 頁)

④発明の名称 カラー画像形成方法

②1 特願 昭58-142801  
②2 出願 昭58(1983)8月4日

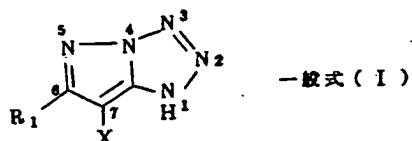
⑦発明者 川岸俊雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
⑦発明者 佐藤忠久 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
⑦発明者 古館信生 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
⑦出願人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

## 明 累 書

## 1. 明の名稱 カラー画像形成方法

## 2 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)で表わされるカプラーを芳香族一级アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法。



但し、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子、または置換基を表わす。また、R<sub>1</sub>またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。

### 3 結果の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によって酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法

に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカブラーである H-ピラゾロ [1,5- $\alpha$ ] - テトラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族1級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることとは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色幽像を形成するためにはオーピラゾロン、シアノアセトフェノン、オクタゾロジ、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどターピラゾロン類であつた。ターピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430 nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英國特許1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許3,770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、セラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、オーピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430 nm付近の闇吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に闇吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発

- 3 -

を形成してもよい。

本発明のカラー画像形成方法において好ましいのは一般式(I)であらわされるカプラーを含むハロゲン化銀感光材料を利用する場合である。

一般式(I)において多量体とは1分子中に2つ以上的一般式(I)であらわされる基を有しているものを意味し、ビス体やポリマーカプラーもこの中に含まれる。ここでポリマーカプラーは一般式(I)であらわされる部分を有する単體体(好ましくはビニル基を有するもの、以下ビニル単量体という)のみからなるホモポリマーでもよいし、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン類単量体とともにコポリマーを作つてもよい。

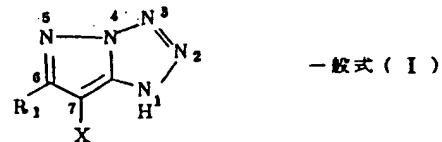
ポリマーカプラーの分子量は5000以上が適当であり、10000以上ならなお好ましく、45000以上であれば特に好ましい。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀/モル当り $2 \times 10^{-3}$

明の目的は、色肖現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法により達成された。



但し、式中、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または置換基を表わす。またR<sub>1</sub>またはXで2量体以上の多量体

- 4 -

モル～ $5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルであり、多量体の場合には発色部分が上記の量だけ入るようにポリマーカプラーの添加量を調節すればよく、発色現像薬に添加して用いるときは浴 $1000 \text{ ml}$ 当り、0.001～0.1モル、好ましくは0.01～0.05モルが適当である。

一般式(I)において好ましくは、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレアド基、イミド基、スルフアモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルフアモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカ

- 5 -

ルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカツプリング位の炭素と結合する基でカツプリング離脱する基を表わす。

R<sub>1</sub>またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(I)で表わされる部分がビニル単量体の中にあるときは、R<sub>1</sub>は単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(I)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しく述べR<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、 $\alpha$ -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジヒドロキシエチル基)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フエノキシプロピル基、2-ヘキシルスルホニルエチル基、シクロペンチル基、ベンジル基、等)、アリール基(例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ヒドロキシエチル基、アミルフエノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -(3-ブチル- $\alpha$ -ヒドロキシフエノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -( $\alpha$ -( $\alpha$ -ヒドロキシフエニルスルホニル)フエノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ- $\alpha$ -ヒドロキシフエニルアミドアニリノ基、2-クロロ- $\alpha$ -ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ- $\alpha$ -{ $\alpha$ -(3-ブチル- $\alpha$ -ヒドロキシフエノキシ)ドデカンアミド}アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,Nのジプロピルウレイド基、等)、イミド基(例えば、N-スルファンイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、 $\alpha$ -(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フエ

- 7 -

ノキシエチルチオ基、3-フエノキシプロピルチオ基、3-( $\alpha$ -ヒドロキシエチル基)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブロキシ-3-ヒドロキシエチルチオ基、3-ベンタデシルフエニルチオ基、2-カルボキシフエニルチオ基、 $\alpha$ -ヒドロキシフエニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジヒドロキシエチル基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタノスルホンアミド基、ヘキサデカノスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、 $\alpha$ -トルエンスルホンアミド基、オクタデカノスルホンアミド基、2-メチルオキシ- $\alpha$ -ヒドロキシカルボニルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,

- 9 -

ルフェニル基、2,4-ジヒドロキシエチル基、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -アミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、 $\alpha$ -ヒドロキシエチル基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-エニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えば、ドデシルスルホニルオキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジヒドロ-

- 8 -

ノキシエチルチオ基、3-フエノキシプロピルチオ基、3-( $\alpha$ -ヒドロキシエチル基)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブロキシ-3-ヒドロキシエチルチオ基、3-ベンタデシルフエニルチオ基、2-カルボキシフエニルチオ基、 $\alpha$ -ヒドロキシフエニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジヒドロキシエチル基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタノスルホンアミド基、ヘキサデカノスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、 $\alpha$ -トルエンスルホンアミド基、オクタデカノスルホンアミド基、2-メチルオキシ- $\alpha$ -ヒドロキシカルボニルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,

- 10 -

N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-tert-アミルエノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-tert-アミルエノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルフアモイル基(例えば、N-エチルスルフアモイル基、N,N-ジプロピルスルフアモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルフアモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルフアモイル基、N,N-ジエチルスルフアモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタニスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキカルボニル基(例えば、メトキカルボニル基、ブチルオキカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキ

- / / -

3,4,5,6-ペントフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルフアモノイルアミノ基、N-ビペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、N-ベンジルエトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1,1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1,2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、5-または6-ブロモベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-1-ヒダントイニル基、N-ベンジル-3-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントイニル基、5-メチル-1-テトラゾリル基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-ブロバノイルフェニルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、フェニカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキザロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタノスルホンアミドエノキシ基、4-メタノスルホニルエノキシ基、2-ナフトキシ基、3-ペンタデシルエノキシ基、ベンジルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-エチルオキシ基、2-エノキシエトキシ基、5-エニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、塩素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、等)。

- / 3 -

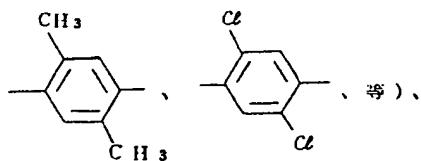
シカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキザロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタノスルホンアミドエノキシ基、4-メタノスルホニルエノキシ基、2-ナフトキシ基、3-ペンタデシルエノキシ基、ベンジルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-エチルオキシ基、2-エノキシエトキシ基、5-エニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、塩素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、等)。

- / 2 -

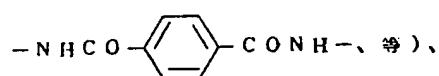
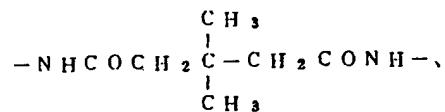
ルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-3-メオカルチルフェニルチオ基、4-メタノスルホニルチオ基、4-オクタニスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブロトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサスルホニルエチル)-5-tert-オクチルフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、N-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-エニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-3-テオフェニルチオ基、2-フエニル-3-ドデシル-1,2,4-トリアゾリルチオ基等)を表わす。

R<sub>1</sub>またはXが2価の基となつてビス体を形成する場合、この2価の基をさらに詳しく述べれば、R<sub>1</sub>は置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等)、置換または無置換のフェニレン基(例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、

- / 4 -



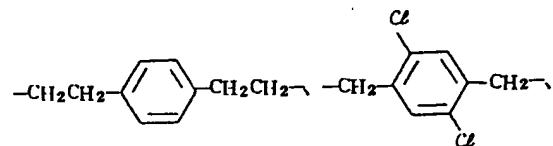
$-\text{NHCO}-\text{R}_2-\text{CONH}-$ 基 ( $\text{R}_2$  は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば  $-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$ 、



$-\text{S}-\text{R}_2-\text{S}-$ 基 ( $\text{R}_2$  は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$ 、

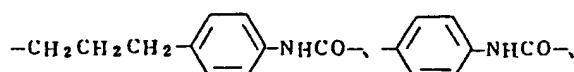
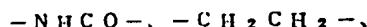
- / 5 -

$-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$  およびアラルキレン基 (例えば

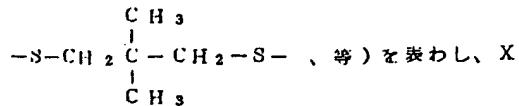


等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好みの連結基としては以下のものがある。

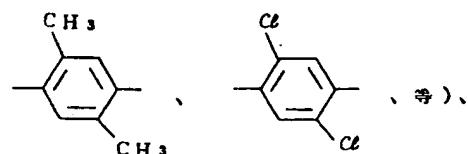


- / 7 -

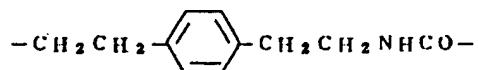
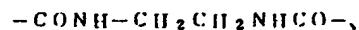
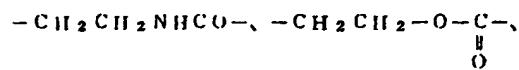


は前記 1 個の基を適当なところで 2 個の基にしたものと表わす。

一般式 (I) であらわされるものがビニル単量体の中にある場合の  $\text{R}_1$  であらわされる連結基は、アルキレン基 (置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、等)、フェニレン基 (置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



- / 6 -



なおビニル単量体の中のビニル基は一般式 (I) であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好みの置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数 1 ～ 4 個の低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基) を表わす。

芳香族一級アミン現像液の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルアクリル酸 (例えばメタクリル酸など) およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド (例えばアクリルアミド、n-ブチルア

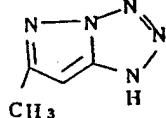
- / 8 -

クリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*isob*-ブチルアクリレート、*n*-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、

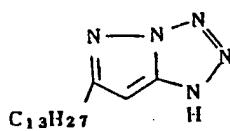
- 19 -

はない。

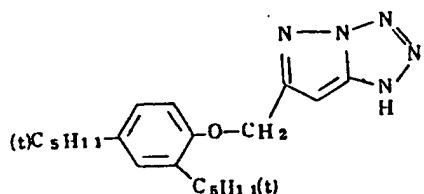
(1)



(2)



(3)



- 21 -

N-ビニルビリジン、および $\alpha$ -および $\beta$ -ビニルビリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和单量体は2倍以上を一緒に使用するともできる。例えば*n*-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

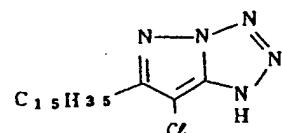
ポリマー-カラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不飽和单量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

本発明に用いられるポリマー-カプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマー-カプラー-ラテックスが好ましい。

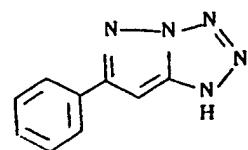
本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるもので

- 20 -

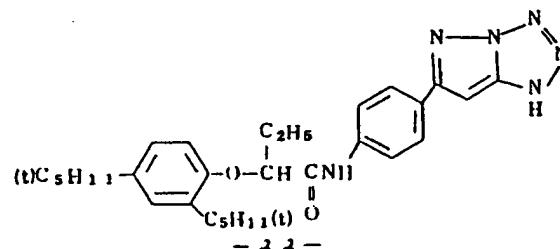
(4)



(5)

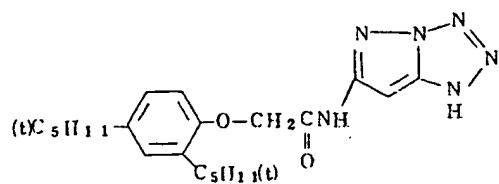


(6)

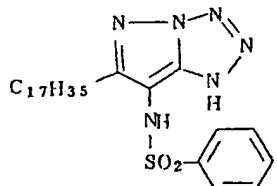


- 22 -

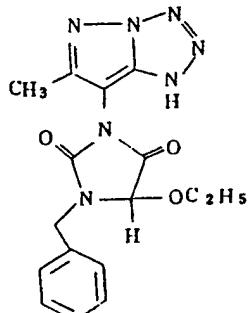
(7)



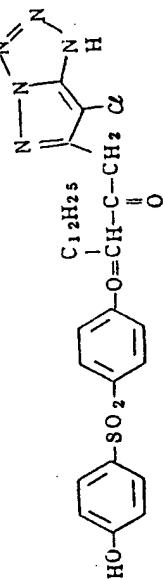
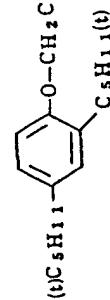
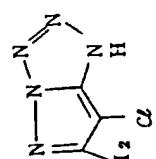
(8)



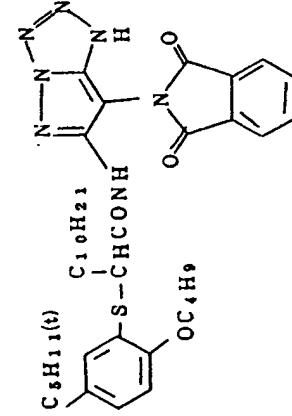
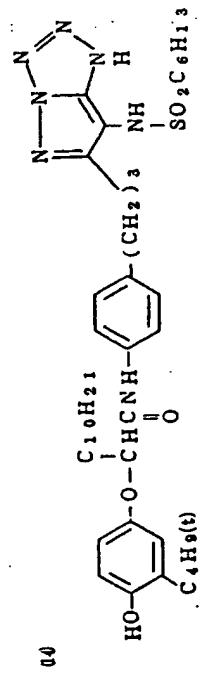
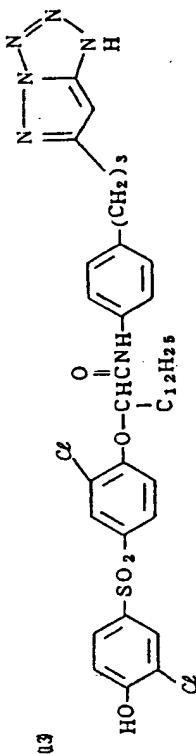
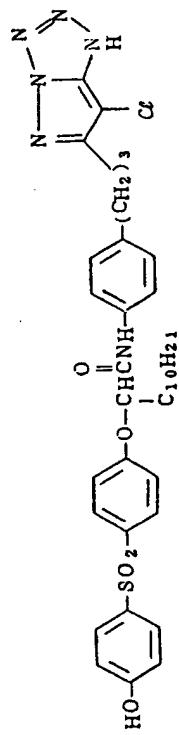
(9)



- 2 3 -

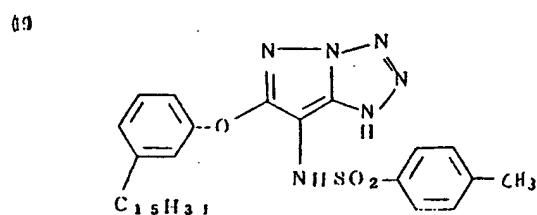
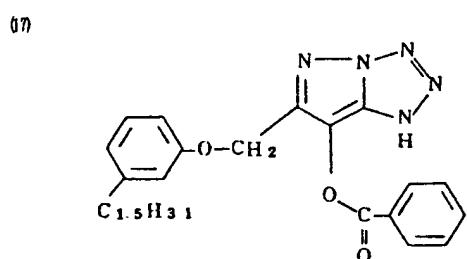
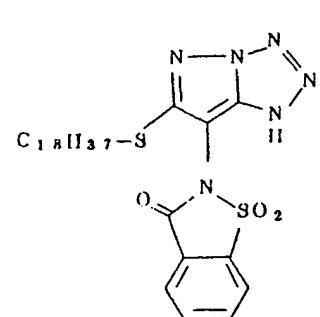
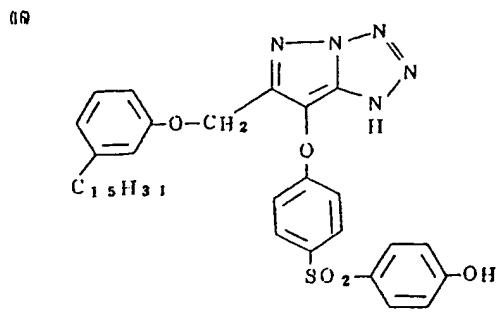


- 2 4 -



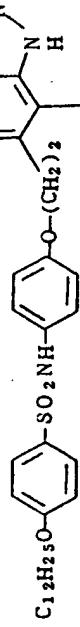
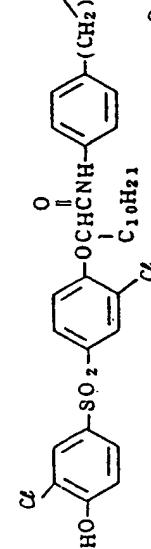
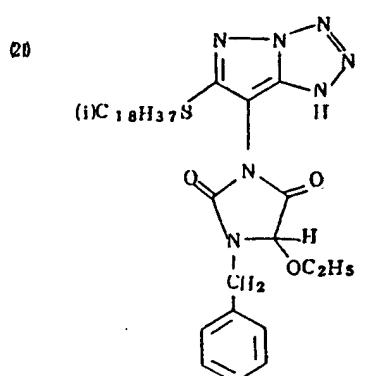
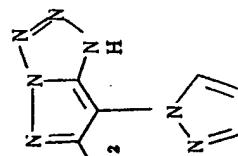
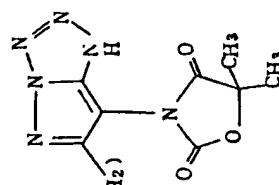
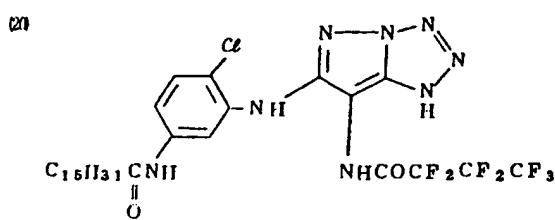
- 2 6 -

- 2 5 -



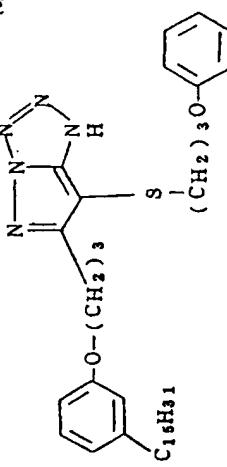
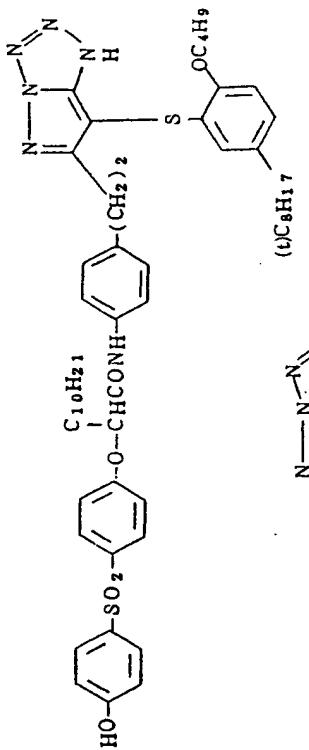
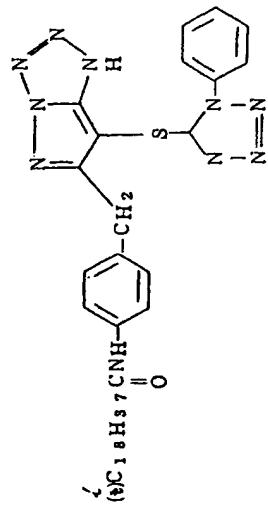
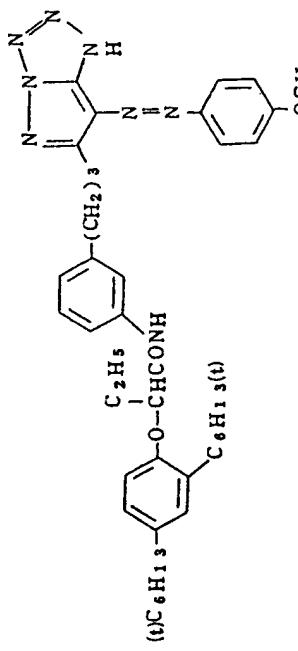
- 27 -

- 28 -



- 29 -

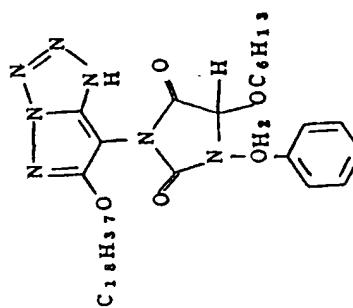
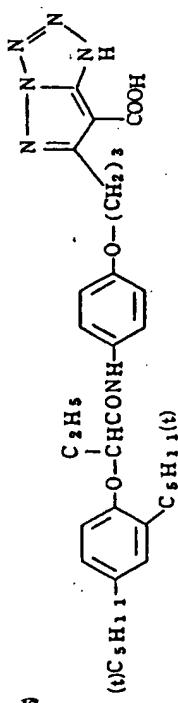
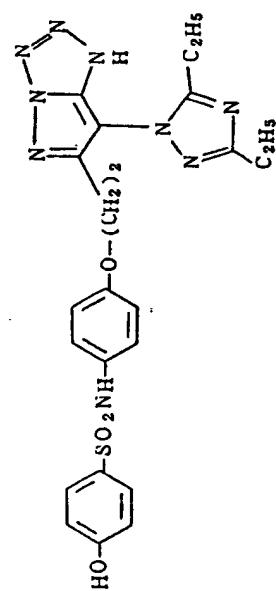
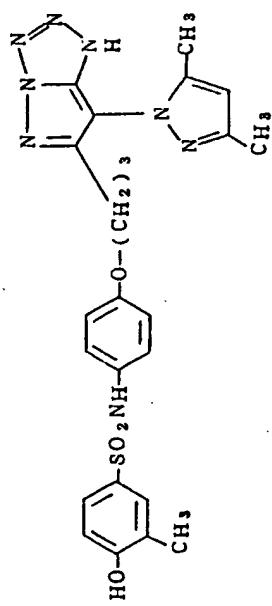
- 30 -



四

- 3 3 -

- 34 -



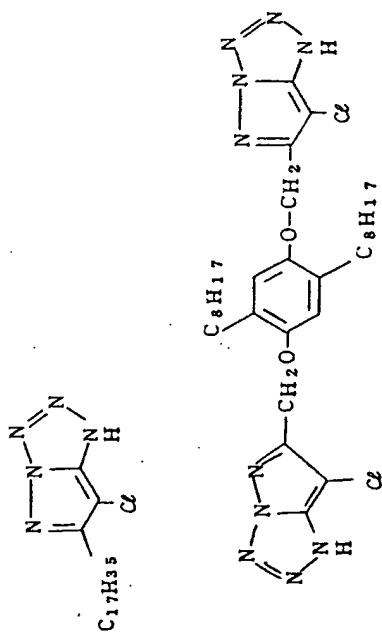
३

5

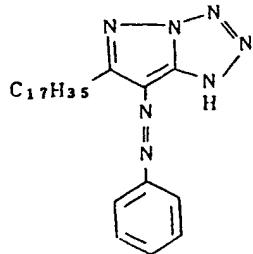
5

- 3 / -

- 33 -

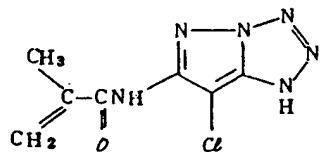


35



以下はポリマー・カブラー用单量体として好ましい例である。

36

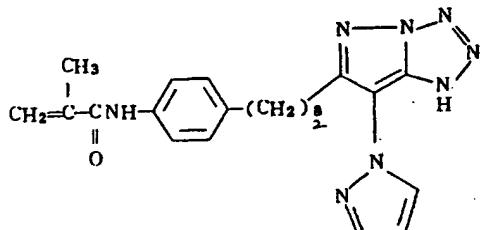


35

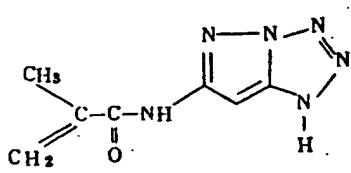
- 3 5 -

- 3 6 -

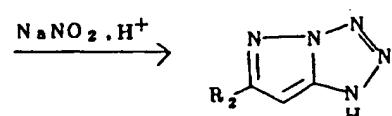
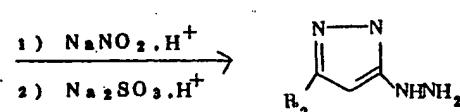
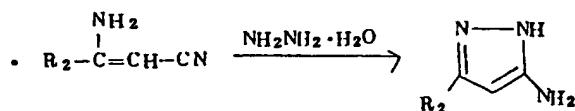
37



38



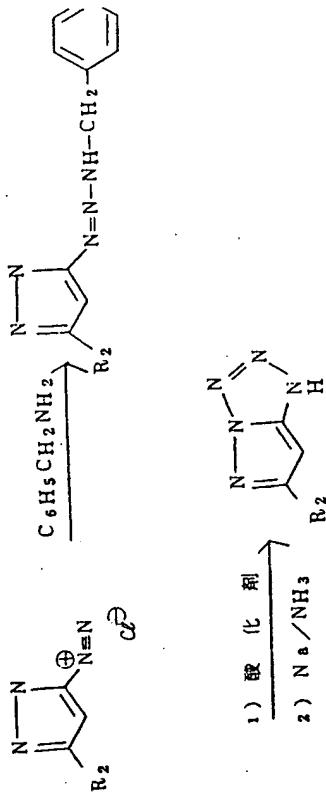
### ① 脊核の合成



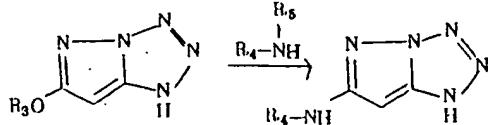
本発明のカブラーは一般的に下記の方法で合成  
することができる。

- 3 7 -

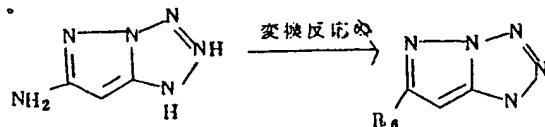
- 3 8 -



(R<sub>2</sub>はアルキル基、アリール基、ヘドロ烷基、アルコキシ基、ノリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。)



( R<sub>3</sub> はアルキル基、アリール基を表わし、 R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。)



(R<sub>6</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、イミド基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモ

- 39 -

イルアミノ基、を表わす。)

上記反応のうち基本骨核の合成については、  
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 21 698  
(1982年)、Chem. Ber., 89 255  
(1956年)を参考にして合成する事ができ  
る。置換基の合成については、公知の方法で合成  
することができる。

## (2) ポリマー・カプラーの一般的合成法

ポリマー カブラー の 合成 法 に つ い て は 溶 液 重 合  
お よ び 乳 化 重 合 が あ る が 、 ま ず 溶 液 重 合 に つ い て  
は 米 国 特 許 3,451,820 号 、 特 開 昭 58-  
28745 号 に 記 載 の 方 法 で 合 成 で き 、 一 般 式 I  
で あ ら わ さ れ る 部 分 を 含 む 单 体 カブラー と 非 発  
色 性 エ テ レ ン 様 单 体 体 ( 例え ば アクリル 酸 、  $\alpha$ -  
ク ロ ロ アクリル 酸 、 メタアクリル 酸 の よ う な ア ル  
アクリル 酸 ま た は そ の アクリル 酸 か ら 誘導 さ れ る  
エ 斯 テ ル も し く は ア ミ ド ( 例え ば アクリル アミド 、  
n-ブ チ ル アクリル アミド 、 n-ブ チ ル メタアクリ  
リ レ ト 、 メ チ ル メタアクリ レ ト 、 エ チ ル メタ  
アクリ レ ト 、 等 ) ) を 適 当 な 比 率 で 、 可 溶 性 有  
機 溶 媒 ( 例え ば 、 ジ オ キ サ ン 、 メ チ ル セ ル ソ ル ブ 、  
等 ) に 溶 解 ま た は 混 合 し 、 適 当 な 温 度 ( 30 ~ 1  
00 ° 位 ) で 重 合 開 始 ( 物 理 的 作 用 と し て 、 紫 外  
線 、 高 エ ノ ル ギ ー 辐 射 等 に よ る か 化 学 的 作 用 と し  
て パ - サ ル フ エ ト 、 油 酸 化 水 素 、 ベンゾイルパ  
ー オ キ シ ド 、 ア ソ ビ ス ア ル キ ロ ニ ト リ ル 等 の 開 始  
剤 に よ る フ リ - ラ ジ カ ル の 生成 に よ つ て 開 始 ) す  
る こ と が で き る 。 重 合 反 応 終 了 後 、 有 機 溶 媒 へ の

- 42 -

押出、液縮、あるいは水への追加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

(3) カップリング離脱基の一般的な導入法

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の相当量母核カブラー、ノルヒーピラゾロ[1,5-d]テトラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシノルヒーピラゾロ[1,5-d]テトラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。

(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 硝素原子を連結する方法

硝素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

- 43 -

7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6%または10%電子系芳香族硝素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6%または10%電子系芳香族硝素ヘテロ環を添加し50°~150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°~150°で加熱することによつて7位に硝素原子で連結した芳香族硝素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカブトまたはヘテロ環メルカブト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶

- 45 -

る方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノノルヒーピラゾロ[1,5-d]テトラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許3,725,067号に記載の方向、すなわち、適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に硝素原子で連結したカブラーを合成することができる。硝素原子で連結した化合物のうち、

- 44 -

解し、塩素または塩化スルフリルでスルフエニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した相当量ノルヒーピラゾロ[1,5-d]テトラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作用させる方法と8-(アルキルチオ)イソチオ尿素塩酸塩(または臭素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

合成例1

ノルヒーピラゾロ[1,5-d]テトラゾール(例示カブラー(1))の合成

a) 中間体1 3-アミノ-2-メチルピラゾールの合成

3-アミノクロロノトリル(市販品、Aldrichカタログ)18.6gと8.0%抱水ヒドラジノ21.6gを300mlのエタノール中で12時間加熱還流した。室温に戻した後減圧残留し、続い

- 46 -

て減圧蒸留(117°C/0.4mmHg)して3-アミノ-5-メチルピラゾール17.79を淡黄色の液体として得た。

b) カブラー(II)の合成 6-メチルピラゾロ[1,5-d]テトラゾールの合成

3-アミノ-5-メチルピラゾール0.979(10mmol)を水10mlと過塩酸5mlの混塩浴液に浴かした。これに亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下し、さらに30分間そのままの温度でかくはんした。この溶液を、亜硝酸ナトリウム1.0gと水酸化ナトリウム0.4gを冷水40mlに懸濁させた中に加え、室温にまで下までかくはんした。これに過塩酸10mlを加えて、蒸気浴上で30分間加熱した(~80°C)。減圧濃縮し、残渣をエタノールで抽出したのち減圧濃縮した。残渣を6N塩酸4mlに浴かし、亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下した。そのままの温度で1時間かくはんした。4.4gを得た。

-47-

を2.4g得た。

以下の骨核合成は、合成例1と同様に行ない/H-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾールを得ることが出来た。

/H-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾール1.75gを50mlの塩化メチレン-1-テトラヒドロフラン(1:1、容積)に溶解して、700mgのN-クロロスクシンイミドを添加した。室温で2時間攪拌した後、さらに50mlの塩化メチレンを添加し、飽和重セリウム水、水で洗浄し、塩化メチレン層を濃縮し、無色の粉末を1.83g得た。

元素分析

理論値 H(9.50%)、C(62.88%)、N(18.34%)

実験値 H(9.56%)、C(62.86%)、N(18.33%)

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

-49-

んしたのち、中和した。この水溶液に20mlの酢酸エチルを加え、よく抽出し、酢酸エチル層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶媒液: CHCl<sub>3</sub>:メタノール=10:1)で精製し、無色粉末状のカブラー(II)を0.53g得た。

元素分析

理論値 H(4.09%)、C(39.02%)、N(56.89%)

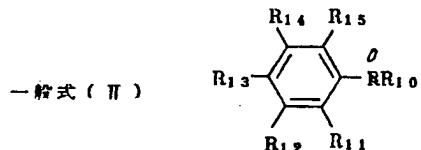
実験値 H(4.11%)、C(39.01%)、N(56.83%)

合成例2

/H-7-クロロ-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾール(例示カブラー-82)の合成

3-オキソエイコサノニトリル3.1g(ステアロイルクロリドとナトリウムシアノメチリドより合成; J. Org. Chem. 25 736 (1960年) 参照)と80ml水ヒドロシン1.2gを15mlのエタノール中で合成例1と同様に加熱還流し、3-アミノ-5-ヘプタデシルピラゾール

-48-



但し、R<sub>10</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R<sub>15</sub>はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR<sub>12</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまたR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR<sub>10</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

-50-

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英國特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には本願カプラーの他に通常の色形成カプラー、すなわち発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬(例えば、フェニレシンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カツブリ

- 51 -

応の生成物が無色であつて現像抑制剤を放出する無呈色DIRカツブリング化合物を含んでもよい。

これらのカプラーの他にカツブリング反応の生成物が無色であるような無呈色カプラー、カツブリング反応により赤外吸収を有する色素を生成する赤外カプラー、カツブリング反応により黒色色像を与える黒褐色カプラー等を含んでもよい。

またこれらの他、粒状性、色再現性等の写真性能の改良を目的に特開昭57-111536号、同57-111537号に示されるようなカツブリング成分を離脱するカプラーや特開昭57-138636号に示されるような発色現像主薬酸化体と酸化還元反応し得る基を離脱するカプラー等を使用することができる。

本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル(ジプチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルfosfate、トリフェニル

- 53 -

ングによつて発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカプラーとして、5-ビラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えばベンゾイルアセトアミド類、ピバロイルアセトアミド類)、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、およびフェノールカプラー、等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有するか、ポリマー状で非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに對し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また英國特許2,083,640Aに示されるような現像により適度な拡散性を有する色素を生成するカプラーであつてもよい。また色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)であつてもよい。

またDIRカプラー以外にも、カツブリング反

- 52 -

フォスフェート、トリクレジルfosfate、ジオクチルブチルfosfate)、クエン酸エステル(たとえばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(たとえば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(たとえばジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(たとえばジブトキシエチルサクシネット、ジオクチルアセレート)、トリメシン酸エステル類(たとえばトリメシン酸トリブチル)など、または沸点約30°C乃至150°Cの有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのどとき低級アルキルアセテート、ブロピオニ酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

また特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルファン酸のどとき

- 54 -

酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

本発明の感光材料を製造するためには用いられるハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれでもよい。好みしいハロゲン化銀は沃臭化銀である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチシ色素類その他の分光増感されてよい。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・デスクロージャ(Research Disclosure)1/76巻17643(1978年1月発行)第23頁NのJ項に記載されている。

本発明の感光材料には親水性コロイド層にフイ

- 55 -

トロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類(特にニトロ-またはハロゲン置換体)；ヘテロ環メルカブト化合物類たとえばメルカブトチアゾール類、メルカブトベンゾチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、メルカブトチアジアゾール類、メルカブトテトラゾール類(特に1-フェニル-3-メルカブトテトラゾール)、メルカブトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカブト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオ；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1,3,3a,7)テトラアザインデン類)；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明の感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含

- 57 -

ルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。中でもオキソノール染料；ヘキオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタシ誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニ

- 56 -

有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、4-チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、さらに紫外線吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてもよい。

本発明に用いられるカラー現像液は、一般に、発色現像主葉を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主葉は公知の一級芳香族アミン現像剤、たとえばフェニレンジアミン類(例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホア

- 58 -

ミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど)を用いることができる。

この他 J. F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年) の P 226~229、米国特許 2,193,015号、同 2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、1-フェニル-3-ピラゾリド

- 59 -

る。エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩は独立の誤白液においても、一浴誤白定着液においても有用である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくれる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、棱長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいすれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状、特に直径/厚みが5以上、特に8以上との粒子が粒子の全投影面積の50%以上を占

の如き補助現像液、粘性付与剤、米国特許 4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OL 5)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えは鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(Ⅳ)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸剤、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えは、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(Ⅲ)またはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例えはエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩;過硫酸塩、過マンガン酸塩;ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウムは特に有用であ

- 60 -

めている乳剤と併用することもできる。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許 635,841号、米国特許 3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のものいすれでもよい。これらの写真乳剤は Mees(ミース)著、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊; P. Graftkides (ピー・グラフキデ)著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィー)、Paul Montel 社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。 P. Graftkides 著 Chimie et Physique Photographique Paul Montel 社刊、

- 61 -

1967年)、G. F. Duffin 著

Photographic Emulsion Chemistry  
(The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion  
(The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $p\Delta g$  を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジエット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を

- 63 -

ためには、前記Glafkides またはZelikmanらの著書あるいはH. Frieser編 "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬膜化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

#### 実施例 1

本発明のカプラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.0ミリモルを10 mlのエタノールに溶解し、この中にカラーフィルム主薬である 4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン 1 硫酸塩を1.3ミリモル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム1.2.9ミリモルを5 mlの

- 65 -

混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後には通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用して沈降法(フロキュレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることができるが、通常は化学増感される。化学増感の

- 64 -

水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4ミリモルを含む10 mlの水溶液を徐々に滴下した。

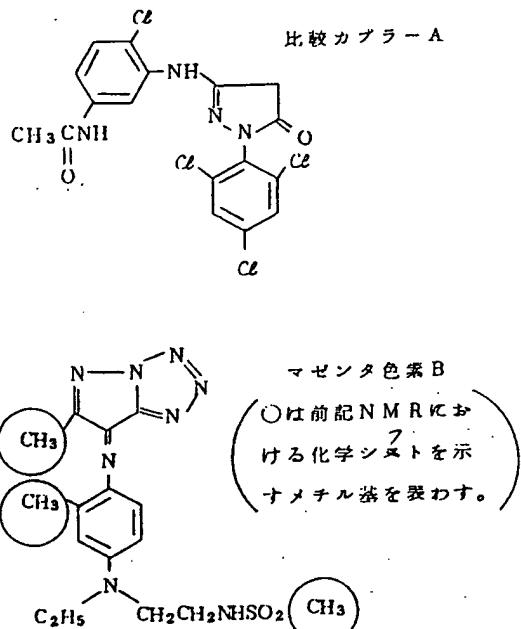
室温で1時間良く攪拌した後50 mlの酢酸エチルと30 mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明カプラー(I)から得られたマゼンタ色のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{COCl}_3$ )中、以下の通りである。

$\delta$ (ppm) 8.73(d, 1H,  $J=10\text{ Hz}$ ),  
6.50-6.80(m, 2H),  
4.15(br, 1H), 3.24-  
3.75(m, 6H), 2.93(s,  
3H), 2.48(s, 3H), 2-  
4.1(s, 3H), 0.81(br,  
3H)

アンダーラインで示される3つのメチル基の吸収は下記構造式Bを満足する。この色は油状

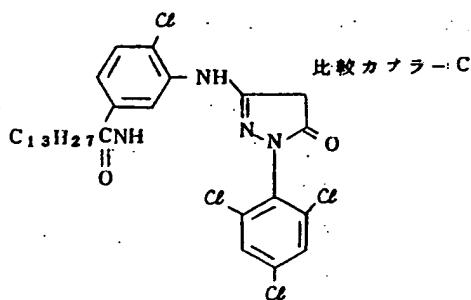
- 66 -

で結晶しなかつた。



- 67 -

塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤：2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-3-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン/タ/  $m^2$ )乾燥し、フィルム Aとした。



一方、本発明のカブラー(3)を7.1g、使用し、上記フィルム Aと同じようにしてそれぞれフィルム Bを作成した。

同様にして本発明のカブラー(3)を8.1g使用し、硫酸性塩基化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルム Aと同じようにしてフィルム Cを作

マゼンタ色素 Bと比較カラーラー Aから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを第1図に示す。両者の吸収スペクトルの最高吸収を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカブラーから得られる色素は、比較カラーラー Aから形成される色素に比較し、 $\lambda_{max}$ の位置は長波長側にシフトしているが、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利であることがわかる。

## 実施例2

下記に示す比較カラーラー C、139gトリオクチルホスファート/5ml、酢酸エチル/5mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む1.0%ゼラチン水溶液/100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を硫酸性塩基化銀乳剤(Br 4.5モル%、Cl 5.5モル%)300g(銀/3.5%含有)と混合し、

- 68 -

成了。

上記フィルム A~Cを感光計で1000ルツクス/秒で詳光し、次の処理液で処理した。

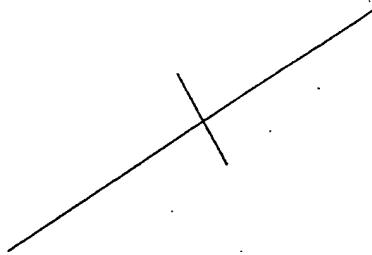
処理液

ベンジルアルコール	1.5ml
ジエチレントリアミン+酢酸	5g
KBr	0.4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.0g
ヒドロキシアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(メタヌスルホンアミド)エチルアミリ	4.5g
水/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	1000ml
水で1000mlにする	pH 10.1
蛋白定着液	
チオ硫酸アンモニウム	
(7.0wt%)	1.50ml
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> [Fe(EDTA)]	4.0g

- 70 -

EDTA 49  
 水で 1000 ml にする pH 6.8  
 处理工程 溫 度 時 間  
 現像液 33° 3分30秒  
 漂白定着液 33° 1分30秒  
 水洗 28~35° 3分

処理した後の色葉濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色葉像の分光吸収スペクトルも測定した。色葉像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、劇吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。



- 71 -

本発明のカブラーは、従来のミーピラゾロン型カブラーに比べてより高い発色濃度を与え、化合物④で代表される二当量カブラーは少ない塗布量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の劇吸収が本発明のカブラーでは比較カブラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

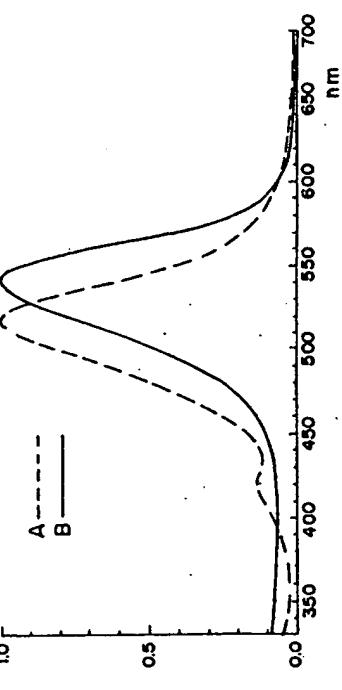
第1図は色葉の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカブラーAから生成する色葉の吸収スペクトルである（比較例）  
 B…実施例1のカブラー（1）から生成する色葉の吸収スペクトルである。（本発明）  
 縦軸は吸収濃度（/に規格化してある）をあらわし、横軸は波長（nm）をあらわしている。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

フィルム	カブラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長 における吸収度	副吸収（420 nm における吸収度）
A	比較カブラー（C）	6	2.64	536 nm	0.137
B	本発明のカブラー（3）	6	2.95	536 nm	0.051
C	（2）	4	3.36	536 nm	0.050

\*最大吸収波長をノとしたとき



第1図

- 73 -

# 手 続 拡 正 書

昭和59年11月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第142801号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



と補正する。

5. 第9頁/1行目の

「ブチル」を  
「ブタン」

と補正する。

6. 第9頁/2行目の

「フェノキシ)ブチル」を  
「フェノキシ)ブタン」

と補正する。

7. 第9頁/3行目の

「N,Nのジブチ」を  
「N,N-ジブチ」

と補正する。

8. 第11頁/1行目の

「ドデシル」を  
「ドデカン」

と補正する。

9. 第11頁/2行目の

「フェニル」を  
「ベンゼン」

- 2 -

特開昭60-33552(20)

4. 拡正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および図面

5. 拡正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のように補正する。

1. 第3頁/9行目の

「堅牢性の高く」を  
「堅牢性が高く」

と補正する。

2. 第7頁/2行目の

「カルボキン基」を  
「カルボキシル基」

と補正する。

3. 第7頁/8行目の

「ヘキシル」を  
「ヘキサン」

と補正する。

4. 第8頁/8行目の

「ドデシル」を  
「ドデカン」

- / -

と補正する。

10. 第11頁/1行目の

「ドデシル」を  
「ドデシルオキシ」

と補正する。

11. 第11頁/2行目の

「オクタデシル」を  
「オクタデシルオキシ」

と補正する。

12. 第12頁/2行目の

「オキシー」を  
「フェノキシ」

と補正する。

13. 第12頁/1行目の

「フェノキシル基」を  
「フェノキシ基」

と補正する。

14. 第13頁/3行目の

「スルフアモノイル」を  
「スルフアモイル」

- 3 -

と補正する。

15. 第13頁6行目の

「ノーベンジルーエトキシ」を  
「ノーベンジルーオーエトキシ」

と補正する。

16. 第13頁13行目の

「トリアゾール」を  
「テトラゾール」

と補正する。

17. 第14頁5行目の

「ヘキサスルホニル」を  
「ヘキサンスルホニル」

と補正する。

18. 第14頁11行目の

「チオフェニル」を  
「チエニル」

と補正する。

19. 第18頁12~13行目の

「α-アルアクリル酸」を  
「α-アルキルアクリル酸」

- 4 -

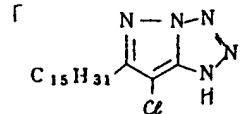
と補正する。

20. 第19頁10行目の

「メチレンジビス」を  
「メチレンビス」

と補正する。

21. 第22頁化合物(4)の構造式を

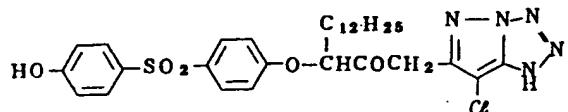


と補正する。

- 5 -

22. 第24頁化合物(1)の構造式を

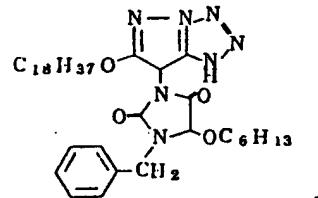
「



と補正する。

24. 第32頁化合物(1)の構造式を

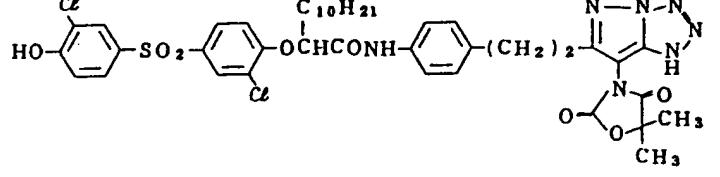
「



と補正する。

23. 第30頁化合物(2)の構造式を

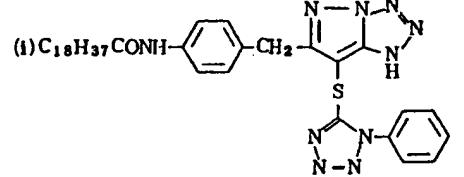
「



と補正する。

25. 第33頁化合物(2)の構造式を

「



と補正する。

- 6 -



と補正する。

37. 第42頁/4~15行目の  
 「100°位」を  
 「100°C位」

と補正する。

38. 第43頁/1行目の  
 「pd」を  
 「Pd」

と補正する。

39. 第44頁4行目の  
 「pd」  
 「Pd」

と補正する。

40. 第44頁/5行目の  
 「塩素ヘテロ」を  
 「含塩素ヘテロ」

と補正する。

41. 第44頁/7行目の  
 「ザアザ」  
 「ジアザ」

- / / -

と補正する。

42. 第46頁/7行目の  
 「クロトノニトリル」を  
 「クロトノニトリル」

と補正する。

43. 第46頁/8行目の  
 「ヒドラジーノ」を  
 「ヒドラジン」

と補正する。

44. 第48頁/7行目の  
 「J. Org. Chem. 25 736」を  
 「J. Org. Chem., 25, 736」

と補正する。

45. 第50頁4行目の  
 「R<sub>13</sub>」を

削除する。

46. 第52頁3行目の  
 「ベンツイミダゾール」を  
 「ベンズイミダゾール」

と補正する。

- / 3 -

と補正する。

47. 第45頁3~4行目の  
 「芳香族留素」を  
 「芳香族含留素」

と補正する。

48. 第45頁8行目の  
 「芳香族留素」を  
 「芳香族含留素」

と補正する。

49. 第45頁9~10行目の  
 「アルデヒド」を  
 「アミド」

と補正する。

50. 第45頁11~12行目の  
 「150°で」を  
 「150°Cで」

と補正する。

51. 第46頁10行目の  
 「臭素塩酸」を  
 「臭素酸塩」

- / 2 -

52. 第52頁20行目の

「メタンスルホ」を  
 「メタンスルホン」

と補正する。

53. 第61頁/9行目の  
 「直径/厚みが」を  
 「直径/厚みの比が」

と補正する。

54. 第63頁7行目の  
 「調整」を  
 「調製」

と補正する。

55. 第66頁/0行目の  
 「COCl<sub>2</sub>」を  
 「CDCl<sub>3</sub>」

と補正する。

56. 第66頁/2行目の  
 「δ (ppm)」を  
 「δ (ppm)」

と補正する。

- / 4 -

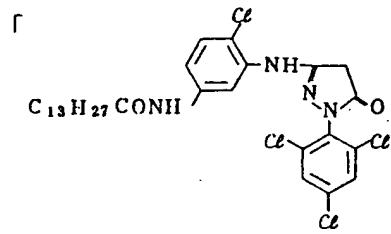
57. 第68頁5行目の

「図-1」を

「第1図」

と補正する。

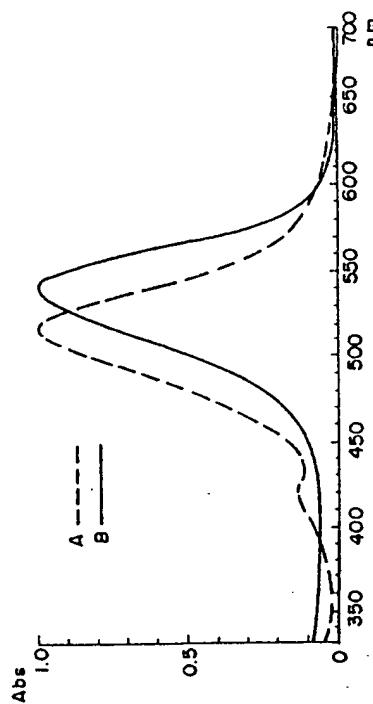
58. 第69頁比較カプラー-Cの構造式を



と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第一図



- / 5 -